

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

260-250-2 54 22
233

BREVET D'INVENTION

INDUSTRIE ET DU COMMERCE

N 1.199.252

SERVICE

Classification internationale : C 07 d — C 09 b

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Composés organiques polycycliques, en particulier de la série de l'anthradipyridazone.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

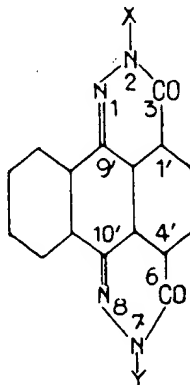
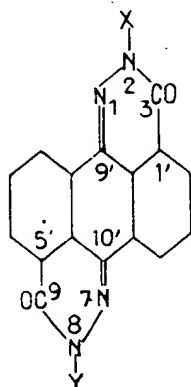
Demandé le 5 décembre 1957, à 15 heures, à Paris.

Délivré le 22 juin 1959. — Publié le 11 décembre 1959.

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 5 décembre 1956 et 22 novembre 1957, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des composés organiques polycycliques, et plus particulièrement des composés de la série de l'anthradipyridazone qui sont utiles pour la production d'effets fluorescents.

Suivant la présente invention, la demanderesse fournit des anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazones et des anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazones de formule :

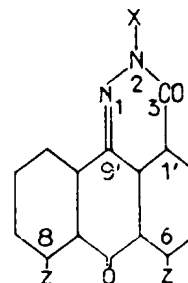


dans lesquelles X et Y peuvent être identiques ou différents et représentent soit un atome d'hydrogène soit un radical organique monovalent.

A titre d'exemples d'un radical organique monovalent, on peut mentionner les groupes alkyle, hydroxyalkyle, alkoxyalkyle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle, alkenyle, aralkyle, qui peuvent être substitués par un groupe alkyle ou un halogène tel que le chlore, un groupe aryle qui peut être substitué par un groupe alkyle, alkoxy ou un halogène tel que le chlore, des radicaux hétérocycliques ou alkylhétérocycliques.

Suivant une autre particularité de la présente invention, la demanderesse fournit un procédé de fabrication des anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazones et anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazones, qui comprend la mise en réaction d'une

hydrazine de formule NH_2NHY , dans laquelle Y a la signification donnée ci-dessus, avec un composé d'anthra-1' : 9'(N)-pyridazone de formule :



dans laquelle X a la signification donnée ci-dessus, et un Z représente un atome d'hydrogène et l'autre Z représente un groupe carboxyle ou un dérivé fonctionnel de ce dernier.

Le dérivé fonctionnel du groupe carboxylique peut être, par exemple, un ester, un chlorure d'acide, une amide, ou un groupe nitrile.

A titre d'exemples d'hydrazines convenant pour être appliquées au procédé de la présente invention, on peut mentionner par exemple l'hydrazine, la méthylhydrazine, l'éthylhydrazine, la *n*-butylhydrazine, l'hydroxyéthylhydrazine, l'allyldiazine, l'acide hydrazino-acétique, l'alpha-naphthylhydrazine, la phénylhydrazine, la *p*-tolylhydrazine, la *o*-chlorophénylhydrazine, la 2 : 5-dichlorophénylhydrazine, la 2 : 6-diméthylphénylhydrazine, et la 3-hydrazinopyridine.

On peut obtenir les anthra-1' : 9'(N)-pyridazones appliquées dans le procédé ci-dessus par exemple en faisant réagir mutuellement de l'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique ou de l'acide anthraquinone-1 : 4-dicarboxylique ou un dérivé fonctionnel de l'un ou l'autre de ces acides, avec une hydrazine de formule NH_2NHX dans laquelle X a la signification donnée ci-dessus, en présence d'une proportion moléculaire d'alcali, par exem-

9-41466

Prix du fascicule : 100 francs.

MLB

ple de la soude caustique. On peut effectuer la réaction mutuelle en l'absence d'une proportion moléculaire d'alcali pourvu que la quantité de l'hydrazine appliquée soit insuffisante pour transformer l'anthrapyridazone ainsi formée en l'anthradiipyridazone correspondante.

On effectue en général la réaction mutuelle de l'antra-1' : 9'(N)-pyridazone avec l'hydrazine en chauffant les réactifs ensemble, si on le désire dans un milieu liquide, par exemple dans du xylène, de l'acide acétique, de l'acide sulfurique, de l'oléum, de l'eau ou des mélanges de deux ou plus de ces liquides.

Lorsqu'on effectue la réaction mutuelle dans un milieu non aqueux, on peut, si on le désire, éliminer pendant la réaction toute eau formée, par exemple par distillation azéotrope.

Lorsque les radicaux représentés par X et Y dans les formules ci-dessus sont identiques, il est préférable de fabriquer les anthradiipyridazones directement à partir de l'acide anthraquinonedicarboxylique approprié ou de son dérivé fonctionnel par réaction mutuelle avec le composé hydrazine approprié, sans isoler l'antra-1' : 9'(N)-pyridazone intermédiaire, et ceci constitue une autre particularité de la présente invention.

Les anthradiipyridazones de l'invention sont de couleur orangée ou jaune, bien que certaines d'entre elles ne soient que très faiblement colorées. Les anthradiipyridazones de l'invention donnent des solutions fluorescentes fortement bleues dans des solvants organiques, et sont intéressantes pour modifier la couleur de matières polymères. Les composés qui ne sont pas fortement colorés par eux-mêmes sont intéressants pour améliorer la blancheur de matières ayant une teinte jaunâtre, et les composés qui sont fortement colorés par eux-mêmes conviennent pour être appliqués en tant que matières colorantes. On peut incorporer les anthradiipyridazones de la présente invention par exemple dans des peintures, des vernis, des laques et des matières polymères telles que l'acétate de cellulose, le polystyrène, les polyamides et les polyesters.

On peut effectuer l'application des anthradiipyridazones à ces matières par les procédés couramment utilisés pour l'application de matières colorantes ou d'agents de blanchiment aux matières. On peut par exemple ajouter l'anthradiipyridazone au cours de la fabrication de la matière polymère, ou bien on peut l'ajouter à la matière polymère avant que la matière soit filée, extrudée ou autrement conformée. Suivant une variante, on peut traiter des pellicules et des matières textiles à l'aide d'une solution ou suspension de l'anthradiipyridazone, de préférence à une température élevée

et facultativement sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention, et les parties et pourcentages sont en poids :

Exemple 1. — On chauffe à 220 °C pendant 30 minutes un mélange de 2 parties d'acide 2-*n*-butylantra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique et 1 partie de 2 : 6-diméthylphénylhydrazine. On refroidit le mélange réactionnel et on l'agite avec 100 parties d'une solution bouillante de soude caustique aqueuse à 1 %. On filtre la suspension et l'on agite le résidu sur le filtre avec 100 parties d'acide chlorhydrique à 1 % bouillant. On filtre la suspension et l'on cristallise le résidu du filtre à partir de l'éthanol, pour obtenir la 2-(2' : 6'-diméthylphényl)-8-*n*-butylantra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5-dipyridazone en tant que poudre jaune pâle fondant entre 198° et 200 °C.

On peut obtenir de la façon suivante l'acide 2-*n*-butylantra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans cet exemple :

On chauffe à 200 °C, pendant 15 minutes un mélange de 10 parties d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique, 3 parties de *n*-butylhydrazine et 1,3 partie de soude caustique. On refroidit alors le mélange réactionnel et on l'agite avec 200 parties d'une solution bouillante de soude caustique aqueuse à 1 %. On filtre la suspension ainsi obtenue et l'on ajoute 20 parties de chlorure de sodium au filtrat refroidi. On élimine par filtration le sel de sodium précipité et on le dissout dans 300 parties d'eau, puis on ajoute 15 parties d'acide chlorhydrique à 10 % pour faire précipiter l'acide 2-*n*-butylantra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, qui fond à 250 °C.

Exemple 2. — On remplace les 2 parties d'acide 2-*n*-butylantra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans l'exemple 1 par 4 parties d'acide 2-(2' : 6'-diméthylphényl)antra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, et la partie de 2 : 6-diméthylphénylhydrazine par une partie de *n*-butylhydrazine. On obtient la 2-(2' : 6'-diméthylphényl)-8-*n*-butylantra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone, identique à celle décrite dans l'exemple 1.

On peut obtenir l'acide 2-(2' : 6'-diméthylphényl)antra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans cet exemple par le procédé décrit dans l'exemple 1 pour l'acide 2-*n*-butylantra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique en ayant recours à 5 parties de 2 : 6-diméthylphénylhydrazine au lieu de 3 parties de *n*-butylhydrazine. L'acide 2-(2' : 6'-diméthylphényl)antra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique est une poudre jaune pâle fondant entre 310° et 312 °C.

Exemple 3. — On agite et l'on fait bouillir un

supérieure à
tit plus
les parties

°C pendant
d'acide 2-n-
xylique et
ine. On re-
l'agite avec
de soude
suspension
100 parties
On filtre la
du filtre à
: 6"-dimé-
10'(N) : 5-
e pâle fon-

l'acide 2-n-
xylique uti-

minutes un
uinone-1 : 5-
ydrazine et
idit alors le
200 parties
caustique
air bte-
e de : num
ation le sel
ns 300 par-
acide chlor-
r l'acide 2-
arboxylique,

rties d'acide
arboxylique
ties d'acide
'(N)-pyrida-
: 6-diméthyl-
-butylhydra-
ylphényl)-8-
ipyridazone,
e 1.

liméthylphé-
xylique uti-
décrit dans
ra-1' : 9'(N)-
ecours à 5
ne au lieu
le 2-(2" : 6"-
azone-8-car-
ndant entre

bou un

mélange de 12 parties d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique. 24 parties de phénylhydrazine et 200 parties de xylène, et l'eau formée au cours de la réaction est continuellement chassée par distillation avec le xylène. Lorsqu'on n'observe plus de formation d'eau, on refroidit le mélange et on le filtre. On lave le résidu du filtre à l'aide d'éthanol, puis on l'agite avec une solution aqueuse bouillante de carbonate de sodium à 2 % et on le filtre de nouveau. On lave le résidu à l'eau et on le sèche. La 2 : 8-diphénylanthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone ainsi obtenue est cristallisée à partir de *o*-dichlorobenzène, et on l'obtient sous forme de cristaux jaune verdâtre fondant entre 391 et 393 °C. Elle se dissout dans de l'acide sulfurique concentré pour donner une solution jaune, et dans des solvants organiques à point d'ébullition élevé pour donner des solutions jaunes qui sont caractérisées en ce qu'elles présentent une fluorescence bleue.

Exemple 4. — On remplace les 24 parties de phénylhydrazine utilisées dans l'exemple 3 par 17 parties de *p*-tolylhydrazine. On obtient la 2 : 3-di-*p*-tolylanthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone. Ce composé donne des solutions analogues au produit de l'exemple 3 et ne fond pas au-dessous de 390 °C.

Exemple 5. — On remplace les 24 parties de phénylhydrazine utilisées dans l'exemple 3 par 17,5 parties de 2-chlorophénylhydrazine. On obtient la 2 : 8-di(2"-chlorophényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone, qui est un composé jaune pâle fondant à 400 °C.

Exemple 6. — On remplace les 24 parties de phénylhydrazine utilisées dans l'exemple 3 par 21,5 parties de 2 : 5-dichlorophénylhydrazine. On obtient la 2 : 8-di(2" : 5"-dichlorophényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone, qui est un composé jaune pâle fondant à 432 °C.

Exemple 7. — On ajoute une solution aqueuse de soude caustique à 5 % à 20,7 parties de sulfate de butylhydrazine jusqu'à ce que la solution ainsi obtenue soit faiblement alcaline au papier d'essai jaune de Clayton. On ajoute alors 6 parties d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique et 100 parties de xylène, puis on agite le mélange et on le distille.

On élimine l'eau de la vapeur condensée, et l'on ramène le xylène résiduel au mélange réactionnel. Lorsqu'on n'obtient plus d'eau, on refroidit le mélange et on le filtre. On lave le résidu sur le filtre à l'aide d'éthanol, on l'agite avec une solution bouillante de soude caustique aqueuse à 1 %, et on le filtre de nouveau. On lave le résidu sur le filtre à l'aide d'eau et on le sèche. On cristallise au sein d'éthanol la 2 : 8-dibutylanthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone ainsi obtenue

pour obtenir une poudre jaune fondant entre 185° et 186 °C.

Exemple 8. — On remplace les 12 parties d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique utilisées dans l'exemple 3 par 12 parties d'acide anthraquinone-1 : 4-dicarboxylique. On obtient la 2 : 7-diphénylanthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazone que l'on cristallise au sein de *o*-dichlorobenzène pour obtenir des cristaux jaune verdâtre pâle fondant entre 394,5° et 396 °C. Ils se dissolvent dans de l'acide sulfurique concentré pour donner une solution jaune verdâtre, et dans des solvants organiques pour donner des solutions jaune verdâtre qui présentent une fluorescence bleue.

Exemple 9. — On chauffe entre 60 °C et 65 °C pendant 5 heures un mélange de 29,6 parties d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique, 28,6 parties de sulfate d'hydrazine et 128 parties d'oléum à 30 %. On refroidit la solution ainsi obtenue et on la verse dans un mélange de glace et d'eau. On filtre la suspension pour obtenir l'anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone sous forme d'une poudre brun pâle qui ne fond pas au-dessous de 400 °C.

Exemple 10. — On ajoute de l'hydroxyde de sodium aqueux à 10 % à une solution aqueuse de 2 parties de chlorhydrate de 2 : 6-diméthylphénylhydrazine jusqu'à ce que la solution soit juste alcaline au papier d'essai jaune de Clayton. On ajoute 1 partie d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique et l'on évapore la solution jusqu'à siccité, puis l'on chauffe le résidu entre 200 et 220 °C pendant 15 minutes. On refroidit la masse de réaction, et on l'agite avec une solution de soude caustique aqueuse bouillante à 1 %, puis on filtre. et l'on agite le résidu du filtre avec de l'acide chlorhydrique bouillant à 1 %, puis on filtre. On agite le résidu du filtre avec de l'éthanol bouillant, puis on refroidit la suspension et la filtre. On cristallise le résidu du filtre au sein de l'*o*-dichlorobenzène pour obtenir la 2 : 8-di(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone en tant que poudre jaune pâle qui fond à 369 °C.

Exemple 11. — On dissout dans de l'eau 8 parties d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique, 5 parties de carbonate de sodium, 2 parties d'acétate de sodium trihydraté et 10 parties de chlorhydrate de 2 : 6-diméthylphénylhydrazine. On ajoute de l'acide chlorhydrique pour régler le pH entre 4,8 et 5,2 et l'on fait bouillir la solution obtenue pendant 24 heures. On refroidit la solution et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le mélange soit acide au papier d'essai rouge Congo. On filtre la suspension ainsi obtenue. On agite le résidu du filtre avec 300 parties d'une solution

bouillante de carbonate de sodium à 2 % et on re de nouveau. On agite le résidu du filtre avec ue l'éthanol bouillant, puis on refroidit la suspension et la filtre. On cristallise le résidu du filtre au sein de *o*-dichlorobenzène pour obtenir la 2 : 8-di-2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone identique à celle décrite dans l'exemple 10.

On ajoute de l'acide chlorhydrique au filtrat provenant de l'extraction par le carbonate de sodium jusqu'à ce que le mélange soit acide au papier d'essai rouge Congo. On obtient un précipité d'acide 2-(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, identique à celui décrit dans l'exemple 2.

Exemple 12. — On chauffe à 180 °C pendant 5 minutes un mélange de 24 parties de 2-hydroxyéthylhydrazine et 24 parties d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique. On refroidit le mélange réactionnel, on l'agite avec de l'acide chlorhydrique bouillant à 1 %, et on le filtre. On agite le résidu du filtre avec une solution bouillante de carbonate de sodium à 1 % puis on filtre, et l'on agite le résidu du filtre avec de l'éthanol bouillant, on le refroidit et le filtre de nouveau. On cristallise le résidu du filtre au sein de *o*-dichlorobenzène pour obtenir la 2 : 8-di(2"-hydroxyéthyl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone qui est une poudre jaune fondant à 307 °C.

Exemple 13. — On fait bouillir pendant 24 heures un mélange de 20 parties d'acide 2-(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, 10 parties d'hydrate d'hydrazine et 100 parties d'eau. On ajoute encore 250 parties d'eau, puis on chauffe la suspension à 100 °C et on la filtre chaude. On cristallise le résidu du filtre au sein de *o*-dichlorobenzène pour obtenir la 2-(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone qui fond entre 348° et 350 °C.

Exemple 14. — On remplace les 10 parties de chlorhydrate de 2 : 6-diméthylphénylhydrazine utilisées dans l'exemple 11 par 12 parties de chlorhydrate de 2 : 6-diéthylphénylhydrazine. On obtient la 2 : 8-di(2" : 6"-diéthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone en tant que poudre jaune pâle qui fond à 362 °C.

Exemple 15. — On remplace les 20 parties d'acide 2-(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisées dans l'exemple 13 par 20 parties d'acide 2-(2" : 6"-diéthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique. On obtient la 2-(2" : 6"-diéthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone dont le point de fusion est 300 °C.

On peut obtenir l'acide 2-(2" : 6"-diéthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé

dans cet exemple par le procédé décrit dans l'exemple 1 pour l'acide 2-*n*-butylanthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, en ayant recours à 5,6 parties de 2 : 6-diéthylphénylhydrazine au lieu de 3 parties de *n*-butylhydrazine.

L'acide 2-(2" : 6"-diéthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique est une poudre jaune pâle.

Exemple 16. — On remplace les 2 parties de chlorhydrate de 2:6-diméthylphénylhydrazine utilisé dans l'exemple 10 par 2 parties de chlorhydrate de *o*-bromophénylhydrazine. La 2 : 8-di(*o*-bromophényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone obtenue est une poudre de couleur crème.

Exemple 17. — On remplace les 20 parties d'acide 2-(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans l'exemple 13 par 20 parties d'acide 2-(6"-chloro-2"-méthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique. On obtient la 2-(6"-chloro-2"-méthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone ayant un point de fusion de 349 °C.

On peut obtenir l'acide 2-(6"-chloro-2"-méthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, utilisé dans cet exemple par le procédé décrit dans l'exemple 1 pour l'acide 2-*n*-butylanthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, en ayant recours à 5,3 parties de 6-chloro-2-méthylphénylhydrazine au lieu des 3 parties de *n*-butylhydrazine.

L'acide 2-(6"-chloro-2"-méthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique est une poudre jaune pâle fondant à 305 °C.

Exemple 18. — On fait bouillir pendant 16 heures un mélange de 4,8 parties d'acide 2-(2" : 6"-dichlorophényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique, 100 parties d'eau et 20 parties d'hydrate d'hydrazine. On filtre la suspension ainsi obtenue, on lave le résidu successivement à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 2 %, et à l'aide d'éthanol, puis on la cristallise au sein de *o*-dichlorobenzène. On obtient la 2-(2" : 6"-dichlorophényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone en tant que poudre jaune qui fond à 379 °C.

On peut obtenir l'acide 2-(2"-6" : dichlorophényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans cet exemple par le procédé suivant :

On fait bouillir pendant 24 heures un mélange de 15 parties d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique, 8,8 parties de 2 : 6-dichlorophénylhydrazine, 2 parties de soude caustique et 100 parties d'eau, et l'on alcalinise la suspension ainsi obtenue à l'aide de carbonate de sodium au papier d'essai jaune brillant, puis on la filtre. On extrait à trois reprises le résidu à l'aide de 400 parties d'eau contenant chaque fois une petite quantité

de carbon traits com
Le sel de
nyl)anthra
sépare, et
dans de l'
à l'aide
piter l'ac
9'(N)-pyri
gris pâle

Exempl
220 °C ur
9'(N)-pyri
2 : 6-dichl
duit succi
dilué, d'un
et d'éthan
o-dichloro
rophényl)
zone iden

On pe
zone-8-car
le procéd

On cha
lange de
dicarboxy
300 parti
et 15 pa
sodium
carboxyli
le dissout
est acidi
pour pré
8-carboxy
à 389 °C.

Exemp
d'acide
pyridazo
ple 2 pa
nyl)anth
2-(2" :
(N) : 10'
jaune pâ

On pe
diméthyl
boxyliqu

On fa
de 3 par
lique. 10
tique et
thylphén
obtenue.
sodium
(2" : 6
zone-6-ca
sous de

de carbonate de sodium, et l'on ajoute aux extraits combinés 60 parties de chlorure de sodium. Le sel de sodium de l'acide 2-(2' : 6'-dichlorophényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique se sépare, et on l'élimine par filtration et le dissout dans de l'eau. On acidifie la solution ainsi obtenue à l'aide d'acide chlorhydrique pour faire précipiter l'acide 2-(2' : 6'-dichlorophényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique qui est un solide gris pâle fondant à 325 °C.

Exemple 19. — On chauffe pendant une heure à 220 °C un mélange de 3 parties d'acide anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique et 5 parties de 2 : 6-dichlorophénylhydrazine. On extrait le produit successivement à l'aide d'acide chlorhydrique dilué, d'une solution de carbonate de sodium diluée et d'éthanol, et l'on cristallise le résidu au sein de *o*-dichlorobenzène. On obtient la 2-(2' : 6'-dichlorophényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone identique à celle préparée dans l'exemple 18.

On peut obtenir l'acide anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisé dans cet exemple par le procédé suivant :

On chauffe à 80 °C pendant 24 heures un mélange de 60 parties d'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique, 26 parties de sulfate d'hydrazine, 300 parties d'eau, 22,5 parties de soude caustique et 15 parties de chlorure de sodium. Le sel de sodium de l'acide anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique cristallise lentement, on le filtre et on le dissout dans de l'eau. La solution ainsi obtenue est acidifiée par addition d'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique qui est une poudre jaune fondant à 389 °C.

Exemple 20. — On remplace les 4 parties d'acide 2-(2' : 6'-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-8-carboxylique utilisées dans l'exemple 2 par 2 parties d'acide 2-(2' : 6'-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-6-carboxylique. La 2-(2' : 6'-diméthylphényl)-7-*n*-butylantra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazone obtenue est un solide jaune pâle fondant entre 250 et 242 °C.

On peut obtenir comme suit l'acide 2-(2' : 6'-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-6-carboxylique utilisé dans l'exemple ci-dessus :

On fait bouillir pendant 24 heures un mélange de 3 parties d'acide anthraquinone-1 : 4-dicarboxylique, 100 parties d'eau, 1,3 partie de soude caustique et 2 parties de chlorhydrate de 2 : 6-diméthylphénylhydrazine. On filtre la solution ainsi obtenue, et l'on ajoute 10 parties de chlorure de sodium au filtrat. Le sel de sodium de l'acide 2-(2' : 6'-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-6-carboxylique qui précipite est filtré et dissous de nouveau dans de l'eau. On acidifie la

solution ainsi obtenue en ajoutant de l'acide chlorhydrique pour faire précipiter l'acide 2-(2' : 6'-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N)-pyridazone-6-carboxylique qui est un solide jaune fondant entre 283° et 287 °C.

Exemple 21. — On chauffe à 200 °C pendant 30 minutes un mélange de 3 parties d'acide anthraquinone-1 : 4-dicarboxylique et 5 parties de *n*-butylhydrazine. On extrait le produit à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 2 %, et l'on cristallise le résidu au sein de *o*-dichlorobenzène. On obtient le 2 : 7-di-*n*-butylantra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazone en tant que cristaux jaune pâle fondant à 183 °C.

Exemple 22. — On remplace les 5 parties de *n*-butylhydrazine utilisées dans l'exemple 21 par 6 parties de *o*-chlorophénylhydrazine. On obtient la 2 : 7-di-*o*-chlorophénylantra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazone en tant que poudre crème pâle fondant entre 412° et 414 °C.

Exemple 23. — On remplace l'acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique utilisé dans l'exemple 10 par l'acide anthraquinone-1 : 4-dicarboxylique. On obtient la 2 : 7-di(2' : 6'-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazone en tant que poudre jaune pâle qui fond à 358 °C.

Exemple 24. — On chauffe à 180 °C pendant 10 minutes un mélange de 5 parties de 1 : 5-dicyanoanthraquinone, 5 parties d'hydrate d'hydrazine et 50 parties d'acide sulfurique. On verse le produit dans de l'eau, et l'on filtre la suspension ainsi obtenue. On fait bouillir le résidu avec une solution de carbonate de sodium diluée, on le filtre de nouveau et on le sèche. On obtient l'anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone identique à celle obtenue dans l'exemple 9.

Exemple 25. — On broie 0,2 partie de 2 : 8-di(2' : 6'-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone avec 0,02 partie de dinaphtylméthane-disulfonate de sodium et 20 parties d'eau. On ajoute 0,4 partie de la dispersion ainsi obtenue à 80 parties d'eau contenant 0,8 partie du sel de sodium du sulfate d'oléyl cétyle. On ajoute alors 2 parties de tissu de téréphtalate de polyéthylène, et l'on chauffe le mélange à 130 °C dans un récipient sous pression pendant 1 heure. Après l'avoir refroidi et rincé, le tissu possède une blancheur supérieure à celle obtenue lorsqu'on n'a pas recouru à un agent de blanchiment.

Exemple 26. — On disperse 0,2 partie de 2-(2' : 6'-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone dans 20 parties d'eau, et l'on ajoute la dispersion ainsi obtenue à 4 000 parties d'eau contenant 4 parties de sel de sodium du sulfate d'oléyl cétyle alcool. On ajoute 100 parties de tissu de téréphtalate de polyéthylène, et l'on chauffe

le mélange au point d'ébullition pendant une heure. On rince alors le tissu et on le sèche, et sa blancheur est supérieure à celle obtenue lorsqu'on n'utilise pas d'agent de blanchiment. L'effet est d'une bonne solidité à la lumière.

Exemple 27. — On disperse 0,05 partie de 2 : 8-di(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone et 0,05 partie de 2 : 2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone dans 10 parties d'eau contenant 0,05 partie de sel de sodium du sulfate d'oléyl cétyle, et l'on porte le tout jusqu'à 50 parties à l'aide d'eau. On fait passer un tissu de téréphtalate de polyéthylène à travers cette dispersion, puis entre des cylindres, on le sèche et on le cuit pendant 20 secondes à 220 °C. On lave alors le tissu dans une solution de 2 parties de savon dans 1 000 parties d'eau à 60 °C pendant 30 minutes, on le rince à l'eau et on le sèche. Le tissu possède une blancheur supérieure à celle obtenue lorsqu'on n'applique pas d'agent de blanchiment.

Exemple 28. — On mélange 1 000 parties de polyhexaméthylène adipamide sous forme de petits morceaux avec une partie de 2 : 8-di(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone. On file alors les morceaux à l'état fondu en des fils à l'aide d'un équipement de filage classique. Le fil ainsi obtenu est supérieur en blancheur à celui qu'on obtient sans appliquer d'agent.

Exemple 29. — On remplace les 1 000 parties de polyhexaméthylène adipamide utilisées dans l'exemple 28 par 1 000 parties de polyamide dérivée du caprolactame. On obtient un fil qui est supérieur en blancheur à celui obtenu lorsqu'on n'utilise pas d'agent de blanchiment.

Exemple 30. — On remplace les 1 000 parties de polyhexaméthylène adipamide utilisées dans l'exemple 28 par 1 000 parties de téréphtalate de polyéthylène. On obtient un fil qui est bien supérieur en blancheur à celui obtenu en l'absence d'agent de blanchiment.

Exemple 31. — On remplace la partie de 2 : 8-di(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone utilisée dans l'exemple 30 par 0,5 partie de 2 : 8-di(2" : 6"-diéthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone. On obtient un fil qui est considérablement supérieur en blancheur à celui obtenu en l'absence d'agent de blanchiment.

Exemple 32. — On mélange intimement 1 partie de 2 : 8-di(2"-chlorophényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone, 100 parties de dioxyde de titane (qualité rutile) et 10 000 parties d'acétate de cellulose plastifié avec 3 500 parties de diméthylphtalate, puis on les mastique sur des cylindres chauffés. On moule par compression le produit ainsi obtenu, à 150 °C pendant 3 minutes, pour obtenir

des pièces moulées qui sont nettement plus blanches que des moulages analogues préparés sans avoir recours à l'agent, et qui possèdent une très bonne stabilité à la chaleur et une très bonne solidité à la lumière du jour.

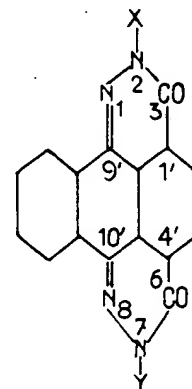
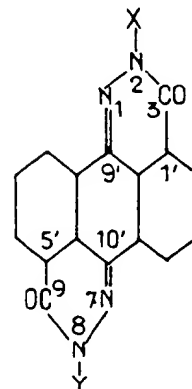
Exemple 33. — On remplace la partie de 2 : 8-di(2"-chlorophényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone de l'exemple 32 par 1 partie de 2 : 8-di(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone. Les moulages ainsi obtenus sont remarquablement plus blancs que des moulages analogues préparés sans l'agent, et ils possèdent une très bonne stabilité à la chaleur et une très bonne solidité à la lumière du jour.

Exemple 34. — On fait bouillir un mélange de 100 parties de téréphtalate de diméthyle, 63 parties d'éthylène glycol et 0,05 partie d'acétate de calcium, sous une atmosphère d'azote exempt d'oxygène pendant 2 heures et demie, le méthanol dégagé au cours de la réaction étant éliminé par distillation. On ajoute 0,025 partie d'acide phosphoreux, 0,02 partie d'oxyde d'antimoine et 0,05 partie de 2 : 8-di(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone, et l'on chauffe le mélange à 285 °C pendant 3 heures sous une pression de 0,3 mm de mercure. Le téréphtalate de polyéthylène ainsi obtenu possède une viscosité intrinsèque de 0,65 et est supérieur en blancheur à celui obtenu en l'absence d'agent de blanchiment. L'effet est d'une excellente solidité à la lumière.

Exemple 35. — On remplace 0,2 partie de 2 : 8-di(2" : 6"-diméthylphényl)anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone utilisée dans l'exemple 26 par 0,2 partie de 2 : 2" : 6"-diméthylphényl)-7-n-butylantra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazone. Le tissu obtenu est supérieur en blancheur à celui obtenu en l'absence d'agent de blanchiment.

RÉSUMÉ

A. Procédé de fabrication d'anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazonés et d'anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazonés de formule :



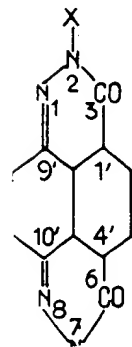
nt plus blan-
réparés sans
dent très
trou bonne

tie de 2 : 8-di
O'(N) : 5'-di-
rtie de 2 : 8-
9'(N) : 10'
ainsi obtenus
e des moula-
et ils possè-
valeur et une
ur.

un mélange de
hyle. 63 par-
d'acétate de
exempt d'oxy-
le méthanol
éliminé par
d'acide phos-
phore et 0,05
yl)anthra-1' :
on chauffe le
ous une pres-
réphtalate de
une viscosité
ur en blan-
gent blan-
solide à la

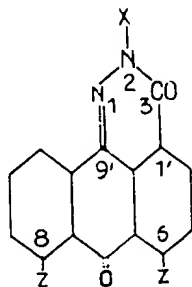
partie de 2-
N) : 10'(N) :
e 26 par 0.2
1-7-n-butylan-
one. Le tissu
celui obtenu

: 9'(N) : 10'
: 9'(N) : 10'



dans lesquelles X et Y peuvent être identiques ou différents et représentent soit un atome d'hydrogène soit un radical organique monovalent, ledit procédé étant caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaison :

1° Il comprend la réaction mutuelle d'une hydrazine de la formule $NH_2.NHY$, dans laquelle Y a la signification donnée ci-dessus, avec un composé d'anthra-1' : 9'(N)-pyridazone de formule :



dans laquelle X a la même signification que ci-dessus, et un Z représente un atome d'hydrogène et l'autre Z représente un groupe carboxyle ou un dérivé fonctionnel de ce dernier ;

2° Les groupes substituants X et Y étant identiques, il comprend la réaction mutuelle d'un acide anthraquinone-1 : 5-dicarboxylique ou d'un acide anthraquinone-1 : 4-dicarboxylique avec plus d'un équivalent d'une hydrazine de formule $NH_2.NHY$.

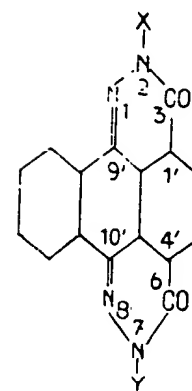
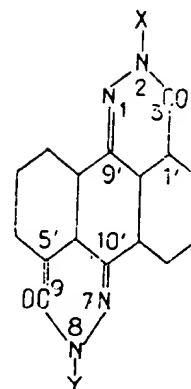
B. Anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazone et anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazones de formules :

(voir formules ci-contre)

telles que définies ci-dessus.

C. Procédé de modification de la couleur de matières polymères, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Il comprend l'incorporation dans la matière



polymère d'une ou de plusieurs anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazones ou anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazones selon le paragraphe A ;

2° Il comprend l'addition d'une ou de plusieurs anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazones ou anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazones à la matière polymère, avant le filage, l'extrudage, le moulage ou autre conformation ;

3° Elles sont ajoutées pendant la fabrication de la matière polymère ;

4° Ledit procédé comprend le traitement de la matière sous forme de pellicule ou de matière textile à l'aide d'une solution ou suspension d'une ou de plusieurs anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 5'-dipyridazones ou anthra-1' : 9'(N) : 10'(N) : 4'-dipyridazones ;

5° La matière polymère est un polyester.

D. A titre de nouveaux produits industriels, les objets conformés dont la couleur a été modifiée par le procédé selon le paragraphe B.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Par procuration :

SIMONNOT, RENEY & BLUNDELL.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)